УДК 667.629.8

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЛЕСТНИЧНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Неёлова О.В., Газзаева Р.А., Коблова Л.Б.

ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова», Владикавказ, e-mail: o.neelova2011@yandex.ru

Данная статья посвящена разработке композиций и исследованию физико-химических свойств покрытий, полученных при модификации кремнийорганических лестничных блок-сополимеров. В качестве основы композиции использовали кремнийорганический блок-сополимер, состоящий из жестких фенилсилсесквиоксановых и эластичных одноцепочечных диметилсилоксановых звеньев с концевыми гидроксильными группами. Для повышения прочностных свойств покрытий и их твердости в композицию на основе полиорганосилсесквиоксана вводили эпоксикремнийорганическую смолу. В качестве отверждающей системы использован кремнийорганический оксим – винил-трис-(ацетоксимо)силан. Композиция имеет двухкомпонентный состав с жизнеспособностью не менее 3 ч. Измерялись прочность при разрыве покрытий, относительное удлинение, твёрдость, адгезия к кремнию. Исследованы электроизоляционные и влагозащитные свойства покрытий. Показано, что разработанные композиции могут быть рекомендованы для защиты p-n-переходов микросхемных элементов, резисторов, транзисторов, ГИС СВЧ и других изделий электронной техники.

Ключевые слова: электроизоляционные полимерные материалы, полиорганосилоксаны, термоморозостойкие эластомерные покрытия, полиорганосилсесквиоксаны, защита поверхности интегральных устройств

PROTECTIVE COATINGS BASED ON SILICONE LADDER BLOCK COPOLYMERS USED IN MICROELECTRONICS

Neelova O.V., Gazzaeva R.A., Koblova L.B.

North-Osetian State University named after Khetagurov, Vladikavkaz, e-mail: o.neelova2011@yandex.ru

This article is devoted to the development of compositions and study of physico-chemical properties of the coatings obtained by modification of organosilicon ladder block copolymers. As the basis of the composition used organosilicon block copolymer consisting of hard phenylsilsesquioxane and elastic single-stranded dimethylsiloxane links with terminal hydroxyl groups. To improve the strength properties of coatings and their hardness to the composition on the basis of polyorganosilsesquioxane introduced epoxysilicon resin. As a curing system oxime silicone used is vinyl-tris-(acetoximo)silane. The composition is a two-component structure with viability not less than 3 h. Was measured tensile strength of coatings, elongation, hardness, adhesion to silicon. Studied electrical insulating and moisture barrier properties of the coatings. It shows that the developed compositionы can be recommended to protect the p-n junctions of integrated circuit elements, resistors, transistors, GIS microwave and other electronics devices.

Keywords: insulating polymer materials, polyorganosiloxanes, thermal frost-elastomeric coating, polyorgano silsesquioxanes, surface protection of integrated devices

Длительная и надежная эксплуатация полупроводниковых приборов (ПП) и интегральных схем (ИС) в значительной мере определяется выбором способа их защиты полимерными материалами. В нашей стране и за рубежом выпускается широкая номенклатура электроизоляционных лаков на основе эпоксидных, кремнийорганических, эпоксикремнийорганических смол, полиэфиров, полиамидоимидов, полиимидов.

Кремнийорганические покрытия, благодаря специфической структуре цепей полисилоксана, обладают высокими диэлектрическими свойствами и поэтому широко применяются в качестве высокотемпературных электроизоляционных материалов. Фирмой «Dow Corning Co.» (США) разработаны прозрачные кремнийорганические смолы ДС R-4-3117 и ДС QR-4-3117 низкотемпературного отверждения, предназначенные в качестве защитных покрытий жестких и гибких печатных схем, толстопленочных резисторов (до заливки) и многих других электронных компонентов сборок и приборов [2, 3]. Покрытие R-4-3117 может работать в широком диапазоне частот: от низких до СВЧ включительно. Покрытие QR-4-3117 было разработано специально для защиты многослойных печатных плат. Покрытия сочетают прочность и твердость полимерных смол с эластичностью эластомеров, обеспечивают высокую влагостойкость и защиту от воздействия окружающей среды в диапазоне температур от – 65 до +200 °C.

Для защиты активных элементов и плат СВЧ изделий в отечественном электронном приборостроении широкое применение

получила композиция на основе силоксанового блок-сополимера лестничного строения и гетеросилоксана, содержащего атомы бора и циркония в силоксановой цепи. Композиция получила название лак марки ЭКТ и выпускается по техническим условиям ЫУО.028.122ТУ [4–8]. Лаковое покрытие обладает высокой адгезией к меди, алюминию, кремнию, ферриту, поликору, стеклотекстолиту и другим конструкционным материалам; высокими диэлектрическими свойствами в диапазоне температур от –65 до + 250°С; низким тангенсом угла диэлектрических потерь в широком диапазоне частот; высокими влагозащитными свойствами, радиационной и коррозионной стойкостью, сочетает достаточную прочность с высокой эластичностью. Композиция характеризуется высокой степенью чистоты по отношению к ионам натрия, калия и хлора; является однокомпонентной с длительным сроком хранения и отверждается при температуре не более 70°С.

Основные физико-химические свойства лака ЭКТ и его зарубежного аналога – эластомера ДС R-4-3117 – приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение физико-химических свойств лака ЭКТ и его зарубежного аналога

Наименование параметров	ЛАК ЭКТ	ДС R-4-3117
Вязкость условная по ВЗ-246, с	14–50	0,99 П
Режим отверждения, °С /ч	(25 ± 10)°С – 20 ч или (70 ± 5)°С – 4 ч	(25 ± 10)°С – 24 ч или (75–100)°С – 0,5–0,7 ч (с катализатором)
Массовая доля ионных примесей, % натрий калий хлор	 $(1–3)\cdot10^{-5}$ $(6–8)\cdot10^{-6}$ $< 5\cdot10^{-4}$	Высокочистый
Условная прочность при растяжении, МПа	3–4	2,5
Относительное удлинение, %	180–260	120
Твердость по маятниковому прибору, усл.ед.	0,3–0,4	0,6–0,8
Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v, Ом·см	$9\cdot10^{15}–3\cdot10^{16}$	$1\cdot10^{14}$
Тангенс угла диэлектрических потерь tg δ на частоте 10^6 Гц	$(1,0–1,4)\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$
Диэлектрическая проницаемость ε на частоте 10^6 Гц	3,0–3,5	2,7
Электрическая прочность $E_{пр}$, кВ/мм	42–58	48
Адгезия к Si, Al и Cu, балл	1	Высокая
Коррозионная активность к Al и Cu, балл	0	Коррозиопассивен
Диапазон рабочих температур, °С	–70...+250	–65...+200

Недостатком лака ЭКТ является невысокая твердость покрытия, а также недостаточно высокие прочностные свойства лаковой пленки.

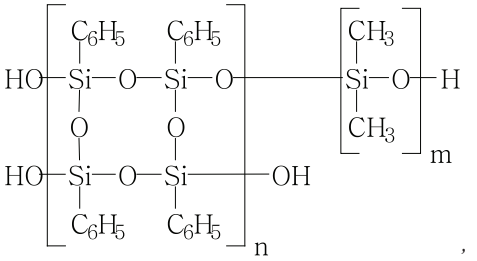
Цель исследования – разработка новой кремнийорганической композиции низкотемпературного отверждения, позволяющей получать термоморозостойкие эластомерные покрытия с повышенными электроизоляционными, адгезионными и прочностными свойствами и твердостью. Композиция предназначена для защиты поверхности активных элементов и интегральных СВЧ схем после сборки от воздействия климатических факторов. Применение такого материала позволит упростить технологию сборки СВЧ схем, сократить технологический процесс сборки, стабилизировать параметры СВЧ интегральных устройств при воздействии климатических факторов.

Материалы и методы исследования

Лестничные кремнийорганические полимеры (полиорганосилсесквиоксаны) обладают повышенной по сравнению с прямоцепочечными термостойкостью. Так, полимеры с боковыми метильными группами выдерживают температуру до 700°С [11]. Лестничный полифенилсилсесквиоксан (ПФССО), способный растворяться в бензоле, толуоле и других растворителях, обладает очень высокой термостойкостью: потери массы наблюдаются лишь при температуре 525°С. Прогрев полимера даже при 900°С не приводит к деструкции полисилсесквиоксановой цепи макромолекул, а наблюдаемые потери массы соответствуют потере органической части полимера [9]. Пленки лестничных полимеров обладают хорошими диэлектрическими характеристиками, имеют высокую механическую прочность. Однако покрытия из ПФССО очень жесткие, что может приводить

к значительным механическим напряжениям. Поэтому разработка силоксанового блок-сополимера, содержащего жесткие блоки полифенилсилсесквиоксана и эластичные блоки одноцепочечных силоксанов, представляет большой интерес с точки зрения создания термостойких, электроизоляционных, прочных и одновременно эластичных покрытий для защиты ПП.

В качестве основы композиции использовали кремнийорганический блок-сополимер лестничного строения, состоящий из жестких фенилсилсесквиоксановых и эластичных одноцепочечных диметилсилоксановых звеньев с концевыми гидроксильными группами, следующего строения:



n = 5–8; m = 25–80.

Такой блок-сополимер получил название «Лестосил СМ» [8, 11] и выпускается по ТУ 38.031.006-90. Массовая доля гидроксильных групп в блок-сополимере составляет 0,4-0,5%, поэтому его можно отверждать по реакции поликонденсации. Полимер растворяли в толуоле. Для повышения твердости покрытия и прочностных характеристик дополнительно использовали эпоксикремнийорганическую смолу СЭДМ-2 (ОСТ 6-06-448-95), которую также растворяли в толуоле.

Смола СЭДМ-2 представляет собой продукт модификации эпоксидной смолы ЭД-16 кремнийорганическим соединением и используется в составе конструкционных клеев, компаундов, химически стойких и термостойких полимерных композиций. Смола представляет собой высоковязкую жидкость от бесцветного до коричневого цвета с массовой долей нелетучих веществ – не менее 98,5%, массовой долей эпоксидных групп – не менее 14%, массовой долей кремния – не менее 5%.

Основными критериями при выборе отверждающей системы были:

качество получаемых покрытий;

отверждаемость при температуре не более 100°С в течение не более 4 ч.;

высокая адгезия к конструкционным материалам;

низкое водопоглощение.

В качестве отвердителя использовали кремнийорганический оксим – винил-трис-(ацетоксимо)силан $CH_2 = CH–Si(O–N = C(CH_3)_2)_3$ (винилоксим или продукт 119-54), выпускаемый по ТУ 6-02-1281-84, который можно использовать для вулканизации композиций при невысоких температурах. Этот продукт в отличие от оловоорганических катализаторов отверждения не оказывает коррозионного действия на алюминий и особенно на медь и обеспечивает жизнеспособность композиции до 3 ч.

Результаты исследования и их обсуждение

Композиции готовили путем смешивания 20%-ных растворов полимеров в толуоле с отвердителем винил-трис-(ацетоксимо)силаном. Данный продукт можно использовать как для вулканизации кремнийорганических полимеров с концевыми гидроксильными группами, так и для эпоксикремнийорганической смолы. Композиции имеют двухкомпонентный состав с жизнеспособностью не менее 3 ч и обладают высокой адгезией к кремнию.

Композиции отверждали по следующему режиму: после нанесения на подложку или в специальные формы необходимо выдержать образцы на воздухе при комнатной температуре до полного испарения растворителя, затем образцы выдерживают при температуре + 100°С в течение 3 ч. Контроль степени отверждения полимеров проводили по измерению степени набухания пленок в толуоле.

В табл. 2 приведены рецептуры лаковых композиций и их физико-химические свойства. Главными критериями соответствия требованиям к материалу являлись прочностные свойства покрытия, его твердость, а также высокие адгезионные, электроизоляционные и влагозащитные свойства.

Прочность и относительное удлинение при разрыве пленок измеряли по ГОСТ 21751-76 на пяти образцах. Твердость покрытия определяли по маятниковому прибору типа М-3 по ГОСТ 5233-67. Адгезию к кремнию определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78.

Важное значение для применения композиций в изделиях микроэлектроники имеют электроизоляционные и влагозащитные свойства покрытий, параметры которых приведены в табл. 3.

Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v определяли по ГОСТ 6433.2-71, тангенс угла диэлектрических потерь tg δ и диэлектрическую проницаемость ε определяли по ГОСТ 22372-77 на частоте 10^6 Гц. Электрическую прочность $E_{пр}$ определяли по ГОСТ 6433.3-71. Для определения влагозащитных свойств композиций было определено водопоглощение пленки по величине изменения массы образцов после выдержки в воде в течение 1 и 7 суток.

Как показали проведённые исследования, модификация композиции на основе блок-сополимера «Лестосил СМ» эпоксикремнийорганической смолой СЭДМ-2 в количестве 10–15 на 100 масс. ч. раствора «Лестосила» приводит к более чем 30%-му повышению прочностных свойств и твёрдости покрытия при сохранении его эластичности. Электроизоляционные и влагозащитные свойства композиций соответствуют требованиям, предъявляемым к защитным материалам для применения в микроэлектронике. Рекомендуемая толщина защитного слоя для жестких условий эксплуатации составляет 80–100 мкм.

Таблица 2

Физико-химические свойства покрытий на основе блок-сополимера «Лестосил СМ» и с добавкой смолы СЭДМ-2

Номер композиции	Компоненты композиции и их содержание, масс. ч.	Прочность при разрыве σ, МПа	Относительное удлинение ε, %	Твердость, усл. ед.	Адгезия к Si, балл
Без добавки	20 % раствор «Лестосила» – 100 Винилоксим – 5	3,54	122	0,32	1
1	20 % раствор «Лестосила» – 100 20 % раствор смолы СЭДМ-2 – 5 Винилоксим – 5	3,64	112	0,38	1
2	20 % раствор «Лестосила» – 100 20 % раствор смолы СЭДМ-2 – 10 Винилоксим – 5	4,11	119	0,42	1
3	20 % раствор «Лестосила» – 100 20 % раствор смолы СЭДМ-2 – 15 Винилоксим – 6	4,19	89	0,45	1

Таблица 3

Электроизоляционные и влагозащитные свойства покрытий на основе блок-сополимера «Лестосил СМ» и с добавкой смолы СЭДМ-2

Номер композиции	ρ_v, Ом·см	tg δ	ε	$E_{пр}$	Водопоглощение, %	
					1 сут.	7 сут.
Без добавки	$5\cdot10^{15}$	$3\cdot10^{-3}$	3,0	48	0,04	0,065
1	$2\cdot10^{15}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$	3,3	54	0,04	0,07
2	$3\cdot10^{15}$	$1{,}5\cdot10^{-2}$	3,4	52	0,05	0,075
3	$8\cdot10^{14}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	3,5	49	0,05	0,08

Заключение

В процессе выполнения работы проведен анализ литературных данных по электроизоляционным композициям, предназначенным для защиты изделий микроэлектроники. Показано, что перспективными материалами, длительно работающими при температуре 200–250 °С, хорошо защищающими изделия от воздействия климатических факторов, являются эластомеры на основе полиорганосилсесквиоксанов, обладающие высокими диэлектрическими свойствами в широком диапазоне частот – от низких до СВЧ. Разработана электроизоляционная композиция на основе полифенилсилсесквиоксанполиметилсилоксанового блок-сополимера «Лестосил СМ» в сочетании с эпоксикремнийорганической смолой СЭДМ-2 и отвердителем винил-трис-(ацетоксимо)силаном. Покрытие обладает высокими прочностными, адгезионными, электроизоляционными свойствами, эластичностью и твердостью, устойчиво к воздействию жестких климатических факторов и может быть рекомендовано для защиты p-n-переходов микросхемных элементов, резисторов, транзисторов ГИС СВЧ и других изделий электронной техники.

Работа выполнена в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК» 2015) в Кабардино-Балкарской республике.

Список литературы

1. Долгоплоск С.Б. и др. Новые силоксановые блок-сополимеры для термоморозостойких эластичных материалов. – Промышленность синтетического каучука. – 1981. – № 1. – С. 14–15.

2. Конформное покрытие DC R-4-3117. – Информационный бюллетень фирмы «Dow Corning Co.», США.

3. Конформное покрытие DC QR-4-3117. Информация фирмы «Dow Corning Co.» (США) о кремнийорганических материалах.

4. Неёлова О.В. Эластичные термостойкие электроизоляционные полиорганосилсесквиоксановые покрытия, применяемые в микроэлектронике // Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем: тезисы докладов III Международной конференции стран СНГ. – Суздаль, 2014. – С. 63.

5. Неёлова О.В. Кремнийорганическая композиция для защиты изделий электронной техники с повышенными адгезионными свойствами и термо- и морозостойкостью покрытий // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 9. – С. 86–92.

6. Рамонова Д.М., Неёлова О.В. Исследование адгезионных и защитных свойств полиорганосилсесквиоксанового покрытия, применяемого в микро- и наноэлектронике // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем: тезисы докладов VII Всероссийской школы-конференции молодых ученых. – Иваново, 2012. – С. 179–180.

7. Рамонова Д.М., Неёлова О.В. Термо- и морозостойкие полиорганосилсесквиоксановые покрытия, применяемые для защиты изделий электронной техники // Химия и технология полимерных и композиционных материалов: сборник материалов Всероссийской молодежной научной школы. – М., 26–28 ноября 2012 г. – М.: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 260.

8. Рамонова Д.М., Неёлова О.В. Исследование электроизоляционных свойств полиорганосилсесквиоксанового покрытия, применяемого в микроэлектронике // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 9. – С. 72–73.

9. Патент № 58-17416 (Япония). Термостойкие полимеры. – Заявл. 2.04.82, № 57-53815. Опубл. 08.10.83. МКИ С 08 G 77/42; РЖХ, 1984, 17 С465П.

10. Синтез и свойства силоксановых блок-сополимеров типа «Лестосил»: Отчет о НИР. № 76034448, 1980. 74 с.

11. Хида Йсинори. Свойства и применение неорганических высокомолекулярных соединений. Силиконы // Когё дзайрё, Eng. Mater. – 1983. – 31, № 8. – P. 32–37.

References

1. Dolgoplosk S.B. i dr. Novyie siloksanovyie blok-sopolimeryi dlya termomorozostoykih elastichnyih materialov. Promyishlennost sinteticheskogo kauchuka. 1981. no. 1. pp. 14–15.

2. Konformnoe pokryitie DC R-4-3117. Informatsionnyiy byulleten firmyi «Dow Corning Co.», SShA.

3. Konformnoe pokryitie DC QR-4-3117. Informatsiya firmyi «Dow Corning Co.» (SShA) o kremniyorganicheskih materialah.

4. Neelova O.V. Elastichnyie termostoykie elektroizolyatsionnyie poliorganosil-seskvioksanovyie pokryitiya, primenyaemyie v mikroelektronike. Tezisyi dokladov III Mezhdunarodnoy konferentsii stran SNG «Zol-gel sintez i issledovanie neorganicheskih soedineniy, gibridnyih funktsionalnyih materialov i dispersnyih sistem». Suzdal, 2014. pp. 63.

5. Neelova O.V. Kremniyorganicheskaya kompozitsiya dlya zaschityi izdeliy elektronnoy tehniki s povyishennyimi adgezionnyimi svoystvami i termo- i morozostoykostyu pokryitiy. Izvestiya vyisshih uchebnyih zavedeniy. Himiya i himicheskaya tehnologiya, 2014. T. 57. no. 9. pp. 86–92.

6. Ramonova D.M., Neelova O.V. Issledovanie adgezionnyih i zaschitnyih svoystv poliorganosilseskvioksanovogo pokryitiya, primenyaemogo v mikro- i nanoelektronike. Tezisyi dokladov VII Vserossiyskoy shkolyi-konferentsii molodyih uchenyih «Teoreticheskaya i eksperimentalnayahimiyazhidkofaznyihsistem».Ivanovo,2012. pp. 179–180.

7. Ramonova D.M., Neelova O.V. Termo- i morozostoykie poliorganosil¬seskvioksanovyie pokryitiya, primenyaemyie dlya zaschityi izdeliy elektronnoy tehniki. Vserossiyskaya molodezhnaya nauchnaya shkola «Himiya i tehnologiya polimernyih i kompozitsionnyih materialov». Moskva. 26–28 noyabrya 2012 g. / Sbornik materialov. M.: IMET RAN, 2012. pp. 260.

8. Ramonova D.M., Neelova O.V. Issledovanie elektroizolyatsionnyih svoystv poliorganosilseskvioksanovogo pokryitiya, primenyaemogo v mikroelektronike. Sovremennyie naukoemkie tehnologii, 2013. no. 9. pp. 72–73.

9. Patent no. 58-17416 (Yaponiya). Termostoykie polimeryi. Zayavl. 2.04.82, no. 57–53815. Opubl. 08.10.83. MKI S 08 G 77/42; RZhH, 1984, 17 S465P.

10. Sintez i svoystva siloksanovyih blok-sopolimerov tipa «Lestosil»: Otchet o NIR. no. 76034448, 1980. 74 p.

11. Hida Ysinori. Svoystva i primenenie neorganicheskih vyisokomolekulyarnyih soedineniy. Silikonyi. KogYo dzayrYo, Eng. Mater., 1983, 31, no. 8. pp. 32–37.